Die Reduktion des Pikramids.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HANS HAGENBACH

AUS BASEL.

BASEL

Buchdruckerei Kreis, Petersgraben 21.

1897.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0129

Die Reduktion des Pikramids.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HANS HAGENBACH

AUS BASEL.

BASEL

Buchdruckerei Kreis, Petersgraben 21.

1897.

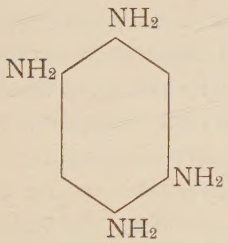
MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

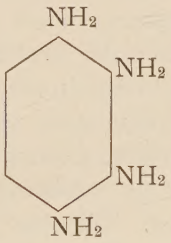
Die Reduktion des Pikramids und das asymmetrische Tetramidobenzol.

Nach der Kekulé'schen Benzoltheorie sind drei isomere Modifikationen des Tetramidobenzols möglich:

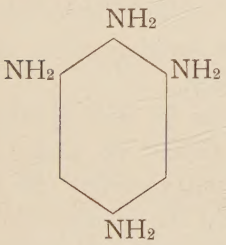
das symmetrische



das benachbarte



und das asymmetrische



Von diesen wurde das erste vor etwa 12 Jahren von *R. Nietzki* und *E. Hagenbach* dargestellt und untersucht und zwar erhielten sie dasselbe durch Reduktion des Dinitro-m-

Phenylendiamins mit einem Gemisch von Salzsäure, Zinnchlorür und metallischem Zinn. Das zweite, zwei Jahre darauf, wurde von *R. Nietzki* und *L. Schmidt* durch Reduktion des von H. Goldschmidt und J. Strauss dargestellten Dichinoyltetroxims mit Zinnsalz und Salzsäure erhalten. Das dritte, das asymmetrische, konnte bis jetzt noch nicht erhalten werden.

Wohl hat die Thatsache, dass in dem von *Pisani*[1]) aus Pikrylchlorid und alkoholischem Ammoniak dargestellten Trinitroanilin (Pikramid) ein sehr günstiges Ausgangsmaterial zu dem asymmetrischen Tetramidobenzol gegeben ist, schon verschiedene Forscher zu Reduktionsversuchen veranlasst. Doch waren die Versuche nie von dem gewünschten Erfolg begleitet.

So hoffte schon *Salkowsky*[2]) aus demselben durch vollständige Reduktion zu dem asymmetrischen Tetramidobenzol zu gelangen. Zu diesem Zweck suspendierte er Pikramid in Salzsäure, fügte Zinn hinzu und leitete durch gelindes Erwärmen die Reaktion ein. Einmal eingeleitet, vollzog sich die Reduktion in stürmischer Weise. Er entzinnte die Lösung mit Schwefelwasserstoff und «dampfte unter lebhaftem Kochen die entzinnte Lösung ein.» Durch Zusatz von Salzsäure erhielt er nun ein salzsaures Reduktionsprodukt, das er der Analyse unterzog. Dieselbe ergab ihm jedoch nicht die Zahlen des erwarteten Tetramidobenzols, sondern die einer Base von der Formel

$$C_6 H_2 (NH_2)_2 (OH)_2$$

Es waren folglich zwei Amidogruppen abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt worden.

Hepp[3]) glaubte nun in dem brutalen Einengen der entzinnten Lösung den Grund zu dieser Ammoniakabspaltung gefunden zu haben und versetzte die entzinnte Reduktionslösung, die er wohl auf die gleiche Weise wie Salkowsky erhalten (in seiner Arbeit giebt er nichts näheres über die Art

[1]) A. 92. 326.
[2]) A. 174. 260.
[3]) A. 215. 350.

des Reduzierens an), ohne einzudampfen kalt mit einem grossen Überschuss von konzentrierter Salzsäure und erhielt so weisse Nadeln, die er an Hand einer Chlorbestimmung und einer Schwefelbestimmung, des Sulfates derselben Base, mit dem Triamidophenol von *Heintzel*[1]), durch Reduktion der Pikrinsäure erhalten, identifizierte. Eine konzentrierte Lösung dieses salzsauren Salzes zeigte auch auf Zusatz von Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung und die Ausscheidung dunkler glänzender Krystalle, die er mit dem von Heintzel beschriebenen salzsaurem Amidodiimidophenol übereinstimmend fand, jedoch dasselbe als Diamidochinonimid formulierte entsprechend dem von Hirsch[2]) aus Paramidophenol erhaltenen Chinonchlorimid.

Da vorauszusehen war, dass durch geeignete Reduktionsweise die Ammonikabspaltung verhindert werden konnte, so nahm ich auf Anregung von Herrn Prof. Nietzki die Reduktionsversuche wieder auf und meine Versuche führten nun zu dem gewünschten Ziel.

Als Ausgangsmaterial diente mir das oben schon öfter erwähnte Pikramid. Es wurde dargestellt, indem man eine heisse konzentrierte alkoholische Lösung von Trinitrochlorbenzol in alkoholisches Ammoniak goss. Die Kondensation trat sofort ein, wobei der Alkohol ins Sieden kam und das Pikramid sich in feinen gelben Krystallen ausschied.

Tetramidobenzol.

Aus den Versuchen von Salkowsky und Hepp war klar zu ersehen, dass die Reduktion selbst, die nach der von ihnen angewandten Methode sehr stürmisch verläuft, schuld an der Abspaltung der Amidogruppen war, und so wurde denn versucht, unter ganz veränderten Bedingungen, die Reduktion vorzunehmen. Folgendes Verfahren stellte sich als zweckmässig heraus.

[1]) J. f. pr. Ch. 1867. 1.
[2]) B. d. d. Ch. Ges. 13. 1903.

In einem geräumigen Kolben wird ein Gemisch von konzentrierter Salzsäure (ca. 100 gr.), viel Zinnchlorür (ca. 20 gr.) und metallischem Zinn bereitet. In dasselbe wird nun eine kleine Portion (1 gr.) fein pulvriges Pikramid eingetragen und durch tüchtiges Schütteln in der Lösung fein verteilt. Nach etwa fünf Minuten fängt die Lösung an sich zu trüben, in Folge der aufsteigenden Wasserstoffblasen, ein Zeichen, dass die Reduktion beginnt. Nach weiteren fünf Minuten sind alle gelben Partikelchen des unveränderten Pikramids verschwunden; dafür haben sich feine weisse Nädelchen abgeschieden. Es wird nun eine weitere Portion eingetragen und gleich verfahren, mit dem ferneren Zugeben einer neuen Portion gewartet, bis jeweilen alles unveränderte Produkt verschwunden ist. So lässt sich die Reduktion beliebig lange fortsetzen; doch ist es ratsam den Kolben mit Eiswasser zu kühlen, da infolge der Reaktion leicht zu grosse Erwärmung auftritt. Jedenfalls soll die Temperatur 40° nie übersteigen. Gerät die Reduktion ins Stocken, so wird durch Zugeben von konzentrierter Salzsäure und Zinnchlorür und, bei Fehlen an metallischem Zinn, auch von solchem die Reduktion wieder befördert. Wurden 50 gr. Pikramid angewandt, so belief sich die Flüssigkeitmenge am Schluss auf etwa 2 Liter. Der auf diese Weise entstandene weisse feinkrystallinische Brei wurde abgesaugt, mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen und abgepresst. Durch mehrmaliges Auflösen in kaltem Wasser, in dem sich das Reduktionsprodukt sehr leicht löst, und Fällen mit konzentrierter Salzsäure liessen sich blendend weisse Nadeln erhalten, die gewöhnlich zinnfrei waren. Einmal schied sich, da sich aus Mangel an Zinn Zinntetrachlorid bilden konnte, ein Zinntetrachlorid-Doppelsalz aus.

Salzsaures Tetramidobenzol.

Die auf obige Weise zinnfrei erhaltenen weissen Nadeln wurden über Kalk und Schwefelsäure getrocknet, da sie beim Trocknen bei 100° Salzsäure verloren, und hierauf der Analyse unterzogen. Die gefundenen Zahlenwerte stimmten auf ein

Trichlorhydrat des Tetramidobenzols, das noch ein Molekül Wasser enthielt.

I. 0,1846 gr. Substanz lieferten 0,1847 gr. Kohlensäure und 0,0962 Wasser.

II. 0,1682 gr. Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 742 mm. und bei einer Temperatur von 19° C. 30,80 cc. Stickstoff.

III. 0,1710 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 753,5 mm. und bei einer Temperatur von 18° C. 31,2 cc. Stickstoff.

Die Chlorbestimmungen gaben folgende Resultate:

IV. 0,5488 gr. Substanz gaben 0,8893 gr. Chlorsilber.

V. 0,4423 gr. Substanz 0,7201 gr. Chlorsilber.

Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_4 3HCl + 1H_2O$:	Gefunden:
C 27,17%	I. 27,26%
H 5,66%	I. 5,79%
N 21,13%	II. 21,09% III. 21,30%
Cl 40,19%	IV. 40,06% V. 40,26%

Durch Alkali lässt sich aus diesem Salz die freie Base nicht gewinnen. Die Lösung färbt sich durch Oxydation sofort braunrot und es entweicht Ammoniak.

Dichlorhydrat.

Aus einer konzentrierten wässrigen Lösung des salzsauren Tetramidobenzols schieden sich, auf Zusatz von Alkohol in grossem Überschuss, schöne Nadeln aus, die an der Luft sich durch schwache oberflächliche Oxydation gelb färbten.

Die Analyse ergab die Zahlen eines Dichlorhydrates des Tetramidobenzols.

I. 0,1206 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 728 mm. und bei der Temperatur von 11° C. 28,2 cc. Stickstoff.

II. 0,3019 gr. Substanz lieferten 0,4056 gr. Chlorsilber,

Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_4 + 2\,HCl$:	Gefunden:
N 26,54 %	I. 27,05 %
Cl 33,65 %	II. 33,22 %

Schwefelsaures Tetramidobenzol.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine konzentrierte wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit ungefähr derselben Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt und so viel heisser Alkohol zugefügt, bis die entstandene Trübung beim tüchtigen Schütteln eben noch verschwand. Beim Erkalten schieden sich dann schöne farblose sechsseitige Tafeln aus. Dieselben wurden abgesaugt und ein paarmal mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Wasser musste vermieden werden, da sie sonst Schwefelsäure verloren. Die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle ergab die Zahlen für ein viersäuriges Sulfat.

I. 0,1414 gr. Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 739,5 mm. und bei einer Temperatur von 15° C. 20,6 cc. Stickstoff.

II. 0,5026 gr. Substanz gaben 0,6998 gr. Bariumsulfat.

Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_4\,2\,H_2SO_4$:	Gefunden:
N 16,76 %	I. 16,89 %
H_2SO_4 58,68 %	II. 58,55 %

Tetracetyltetramidobenzol.

30 gr. salzsaures Tetramidobenzol wurden mit 50 gr. entwässertem Natriumacetat fein verrieben und hierauf 80 gr. Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Es trat bald starke Erwärmung ein. Zur Vollendung der Reaktion erhitzte man noch eine Stunde auf dem Wasserbad. Da die Versuche zeigten, dass der Acetylkörper in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Essigäther jedoch unlöslich war, so erwies sich folgendes Verfahren zur Abscheidung desselben als zweckmässig.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Alkohol versetzt, aufgekocht und durch Filtration die anorganischen Salze zum grössten Teil entfernt. Fügte man nun zum Filtrat reichlich

Essigäther, so fiel der Acetylkörper in schönen weissen Nadeln aus. Dieselben konnten in wenig heissem Wasser gelöst werden. Beim Erkalten krystallisierten farblose Prismen aus, die Krystallwasser enthielten; dasselbe verloren sie beim Trocknen bei 120° vollständig. Beim Versuch des Lösens der wasserhaltigen Krystalle in wenig Wasser konnte die Beobachtung gemacht werden, dass die prismatischen Kristalle bevor sie gelöst waren, bei einer Temperatur von ca. 90° in die nadelförmigen also krystallwasserfreien Krystalle zerfielen.

Die Analyse, der bei 120° getrockneten Substanz vom Schmelzpunkt 245° ergab die Zahlen eines Tetracetyltetramidobenzols.

I. 0,2603 gr. Substanz lieferten 0,5216 gr. Kohlensäure und 0,1427 gr. Wasser.

II. 0,2342 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 741 mm. und einer Temperatur von 23° C. 38,8 cc. Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_2(NHCOCH_3)_4$:	Gefunden:
C 54,90%	I. 54,65%
H 5,88%	I. 6,09%
N 18,30%	II. 18,59%

Monoaethenyltetramidobenzol.

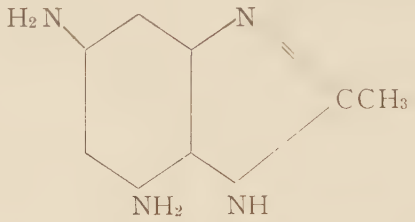
Zur Darstellung der Diamidoanhydrobase wurde der Tetracetylkörper mit 50% Schwefelsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei Essigsäure entwich. Auf Zusatz von Alkohol fiel dann das schwefelsaure Salz der Aethenylbase in farblosen Nadeln aus. Durch die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz fand der Körper seine Bestätigung.

I. 0,1444 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 719,5 mm. und bei einer Temperatur von 13° C. 27,6 cc. Stickstoff.

II. 0,2766 gr. Substanz lieferten 0,2478 gr. Bariumsulfat.

Berechnet für $C_8H_{10}N_4 . H_2SO_4$:	Gefunden:
N 21,53 %	I. 21,70 %
H_2SO_4 37,69 %	II. 37,66 %

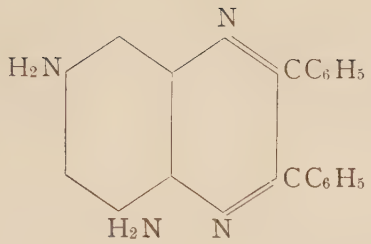
Es hat sich somit unter Austritt dreier Acetylreste eine Anhydrobase von folgender Konstitution gebildet.



Als Metaphenylendiamin lässt sie sich leicht diazotieren, liefert aber kein Bismarkbraun, sondern ihr Diazokörper lässt sich mit β Naphtol kuppeln unter Bildung eines dunkelroten Farbstoffs.

Diphenyldiamidochinoxalin.

Als Derivat eines Ortho-Phenylendiamins musste das Tetramidobenzol mit Ortho-Diketonen einfache Chinoxaline bilden. Um ein solches zu erhalten, wurden molekulare Mengen von salzsaurem Tetramidobenzol und Benzil in Alkohol unter Zusatz von Ammoniak einige Zeit erhitzt. Es schied sich dann die Chinoxalinbase in dunkelgelben Blättchen aus. Zur Reinigung wurden dieselben in konzentrierter Salzsäure gelöst. Auf Zusatz von Wasser schied sich das Monochlorhydrat in Krystallen aus. Dieselben konnten aus Alkohol, in dem sie sich mit dunkelroter Farbe lösten, umkrystallisiert werden. Durch Zusatz von Ammoniak zu einer solchen alkoholischen Lösung dieses Salzes liess sich die Base in schönen glänzenden Blättchen erhalten. Dieselben schmolzen bei 260° unter Zersetzung. Die bei 110° getrockneten Krystalle ergaben bei der Analyse die gewünschten Zahlen für ein Diphenyldiamidochinoxalin von folgender Konstitution:



I. 0,2375 gr. Substanz gaben 0,6680 gr. Kohlensäure und 0,1181 Wasser.

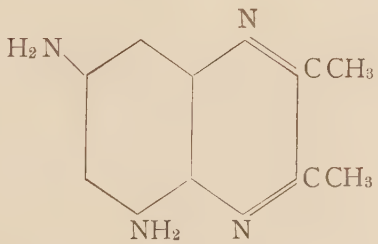
II. 0,1984 gr. Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 731 mm. und einer Temperatur von 19° C. 31,5 cc. Stickstoff.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_{14}$:	Gefunden:
C 76,92 %	I. 76,71 %
H 5,12 %	I. 5,52 %
N 17,90 %	II. 17,93 %

Dimethyldiamidochinoxalin.

Lässt man das von Pechmann dargestellte Diacetyl auf eine konzentrierte wässrige Lösung von salzsaurem Tetramidobenzol in der Wärme einwirken, so färbt sich die Lösung sofort dunkelrot und beim Erkalten scheiden sich Nadeln eines Chlorhydrates der Chinoxalinbase aus.

Dieselben wurden in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Ammoniak fiel die Base in gelben Nadeln aus. Durch Krystallisation aus Wasser oder Alkohol konnten sie gereinigt werden. Sie zeigten den Schmelzpunkt 228°. Eine Stickstoffbestimmung der bei 110° getrockneten Substanz bestätigte die Bildung des gewünschten Dimethyldiamidochinoxalins von der Formel:



0,1254 gr. Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 732,5 mm. und einer Temperatur von 16° C. 33 cc. Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_4$:	Gefunden:
N 29,79 %	30,09 %

Oxydation des Tetramidobenzols.

Wird zu einer Lösung von salzsaurem Tetramidobenzol in der Kälte Eisenchlorid hinzugefügt, so färbt sich die Lösung sofort dunkelblau und zugleich scheiden sich Krystalle aus, die unter dem Mikroskop sich teils als gelbbraune rhombische Tafeln, teils als Nadeln charakterisieren. Dieselben konnten nun in kaltem Wasser aufgelöst und durch Zusatz von einer konzentrierten Kochsalzlösung wieder krystallinisch gefällt werden. Die so erhaltenen feinen Nädelchen wurden abfiltriert und zur Entfernung des Kochsalzes ein paarmal mit wenig Wasser ausgewaschen. Nachdem dies Reinigungsverfahren noch einmal angewandt worden war, schien das Produkt unter dem Mikroskop vollständig einheitlich. Dasselbe wurde bei 100° getrocknet und hierauf analysiert.

Die Analyse ergab die Zahlen für ein Chlorhydrat eines Diamidochinonimids.

I. 0,4247 gr. Substanz gaben 0,3553 gr. Chlorsilber.
II. 0,2676 gr. Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 736,5 mm. und einer Temperatur von 12,5° C. 56,4 cc. Stickstoff.

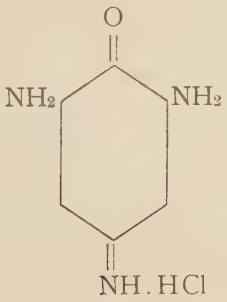
Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_2\underset{\underset{O}{\|}}{NH}.HCl$

	Gefunden:
Cl 20,46 %	I. 20,69 %
N 24,20 %	II. 24,37 %

Es hatte sich also bei der Oxydation Ammoniak abgespalten und der gebildete Körper konnte deshalb als ein Derivat eines Triamidophenols aufgefasst werden. Nun hatte *Heintzel*[1]) durch Reduktion der Pikrinsäure mit Zinn und

[1]) Journal für praktische Chemie. 1867.

Salzsäure ein Triamidophenol erhalten und gelangte durch Oxydation mit Eisenchlorid zu braunen Nadeln mit blauem Reflex. Auch er machte die Beobachtung, dass die Nadeln vermischt waren mit rhombischen Tafeln. Er bezeichnete sein Produkt als ein Amidodiimidophenol, ohne auf die Konstitution der Pikrinsäure und des daraus dargestellten Triamidophenols Rücksicht zu nehmen. Hepp, der denselben Körper auch erhielt, wie am Anfang dieser Arbeit schon erwähnt wurde, formulierte denselben den Thatsachen besser entsprechend als ein Diamidochinonimid. — Dass nun der aus Tetramidobenzol entstandene Oxydationskörper mit diesem identisch sei, war sehr wahrscheinlich. Zum Vergleich wurde Pikrinsäure reduziert. Es bewährte sich hiebei die bei der Reduktion des Pikramids angewandte Methode sehr gut. Das erhaltene Triamidophenol ergab durch Oxydation mit Eisenchlorid augenscheinlich den gleichen Körper. Um sich jedoch vollständig zu überzeugen, dass die mittlere der drei benachbarten Amidogruppen sich abgespalten hatte, wurde das Oxydationsprodukt durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Triamidophenol übergeführt. Das entstandene Triamidophenol zeigte, wie das aus Pikrinsäure dargestellte mit Diacetyl zusammengebracht nicht mehr die Rotfärbung infolge der Bildung eines Chinoxalins. Dies kann als sicherer Beweis gelten, dass keine zwei Amidogruppen mehr in Ortho-Stellung vorhanden sind und dem Oxydationskörper folglich folgende Formel zukommt:



Wird die Lösung des salzsauren Tetramidobenzols in der Wärme mit Eisenchlorid oxydiert, so färbt sich die Lösung dunkelrot und es scheiden sich dunkle Krystalle ab, die mit dem von Heintzel dargestellten und von Hepp als Diamidochinon bezeichneten Körper identisch sein dürften.

Reduktion des Pikramids durch Schwefelammonium.

Norton und *Elliot*[1]) erhielten durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Pikramid in alkoholischer Lösung ein Diamidodinitroprodukt, von dem sie ein leicht zersetzliches salzsaures Salz und ein Acetylprodukt darstellten. Über die Stellung der Amidogruppen teilen sie nichts mit. Die Konstitution dieses Diamidodinitrobenzols sollte nun untersucht werden, sowie auch, ob bei der Reduktion mit Schwefelammonium nicht auch ein Triamidonitrobenzol erhalten werden konnte.

Zu diesem Zwecke trug man in eine verdünnte wässrige Schwefelammoniumlösung Pikramid ein und leitete unter Erwärmen auf dem Wasserbade Schwefelwasserstoff ein. Nach etwa drei Stunden hatte sich das Reaktionsgemisch vollständig in einen dunkelroten Krystallbrei umgewandelt, der abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und abgepresst wurde. Dies so erhaltene Reduktionsprodukt übergoss man nun in einer Porzellanschale mit rauchender Salzsäure zur Bildung der Chloride dieser Basen und verjagte auf dem Wasserbade die überschüssige Salzsäure. Laugte man dann die so erhaltene Masse mit heissem Wasser aus, so liess sich aus dem dunkel-

[1]) B. d. d. Ch. Ges. 11. 327.

gelben Filtrat durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure ein in schwach gelbgrau gefärbten Nadeln krystallisierendes Salz fällen.

Dasselbe zeigte keineswegs die leichte Dissociierbarkeit des salzsauren Salzes der Norton- und Elliotschen Base, sondern charakterisierte sich als Salz eines basischeren Körpers, voraussichtlich des gewünschten Triamidobenzols, was auch die folgenden Untersuchungen bestätigten.

Zur Gewinnung des Diamidodinitrobenzols wurde der Filterinhalt mit heisser, etwa 15prozentiger Salzsäure ausgezogen, durch Filtrieren der ausgeschiedene Schwefel entfernt. Im Filtrat fiel dann auf Zusatz von Wasser, reichlicher auf Zusatz von Ammoniak im Überschuss ein rotes krystallinisches Pulver aus. Dasselbe liess sich sehr gut aus Eisessig, indem es sich in der Wärme leicht löst, unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisieren. Die Base konnte so in grossen roten prismatischen Krystallen erhalten werden, die einen bläulichen Reflex zeigten. Ihre Eigenschaften stimmten mit der Base von Norton und Elliot überein. Zur Analyse wurde ein Produkt vom Schmelzpunkt 215° verwendet, das noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert worden war. Das Diamidodinitrobenzol fand seine Bestätigung.

I. 0,1778 gr. Substanz lieferten 0,2372 gr. Kohlensäure und 0,0555 gr. Wasser.
II. 0,1582 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 737 mm. und bei einer Temperatur von 26° 40,4 cc. Stickstoff.

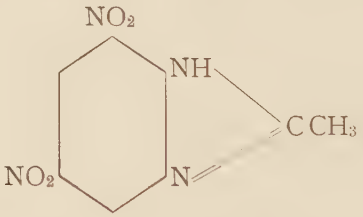
Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_2(NO_2)_2$:	Gefunden:
C 36,36%	I. 36,38%
H 3,03%	I. 3,47%
N 28,28%	II. 28,39%

Nach Analogie Fällen war es nun sehr wahrscheinlich, dass dieser Körper ein Derivat des Ortho-Phenylendiamins sei. Wird ja z. B. durch Schwefelammonium beim Dinitroanilin, erhalten aus dem Clemmschen Dinitrochlorbenzol und

Ammoniak, auch die Nitrogruppe in Ortho-Stellung zur Amidogruppe reduziert. In der That charakterisierte sich das Diamidodinitrobenzol als Ortho-Diamin durch die Bildung einer Anhydrobase, eines Azimids und eines Chinoxalins.

Dinitroanhydrobase.

Wurde Diamido-dinitrobenzol mit Essigsäureanhydrid einige Zeit gekocht und darauf die Lösung in Wasser gegossen, so schied sich nach einiger Zeit der Acetylkörper krystallinisch aus. Derselbe in heissem Alkohol gelöst, gab beim Erkalten die kanariengelben Krystalle des von Norton und Elliot beschriebenen Acetylkörpers vom Schmelzpunkt 242°. Zur Bildung der Aethenylbase erhitzte man dieses Derivat längere Zeit mit 50 prozentiger Schwefelsäure, worin es sich allmälig unter Abspaltung von Essigsäure löste. Beim Erkalten schieden sich dann lange farblose Nadeln aus, die aus heissem Wasser umkrystallisiert werden konnten. Die Analyse bestätigte die Bildung einer Anhydrobase von der Formel:



0,1102 gr. Substanz bei 110° getrocknet gaben bei einem Barometerstand von 742 mm. und einer Temperatur von 21° C. 24,8 cc. Stickstoff.

Berechnet für $C_8N_4H_5O_4$:	Gefunden:
N 25,22 %	25,64 %

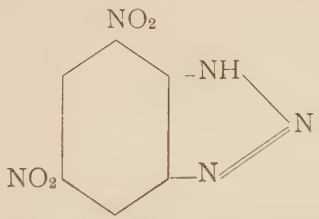
Da der Schmelzpunkt dieser Krystalle bei 242°, also gleich wie der des Acetylkörpers gefunden wurde, so war anzunehmen, dass der Acetylkörper bei dieser Temperatur

unter Abspaltung von Essigsäure schon in die Anhydrobase übergeht. Ein Versuch mit dem Diacetylderivat, das in einem kleinen Probierröhrchen auf diese Temperatur erhitzt wurde, zeigte in der That Abspaltung von Essigsäure, die an ihrer sauren Reaktion auf Lacmuspapier und an ihrem Geruch erkannt wurde.

Die Aethenylbase hat infolge der zwei Nitrogruppen stark sauren Charakter. Sie löst sich leicht in der Wärme in wässrigem Ammoniak. Beim Erkalten scheiden sich glänzende gelbe Nädelchen des Ammoniaksalzes aus, die beim Trocknen auf 120° ihr Ammoniak verlieren.

Dinitroazimid.

Fügte man zu einer mit Eis gekühlten Lösung von Dinitrodiamidobenzol in 15prozentiger Salzsäure die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu, so schied sich das Azimid sofort in farblosen Nadeln aus. Aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert schmolzen sie bei 198°. Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte die Zahlen für das gewünschte Dinitroazimid von folgender Konstitution:



I. 0,2720 gr. Substanz gaben 0,3416 gr. Kohlensäure und 0,0405 gr. Wasser.

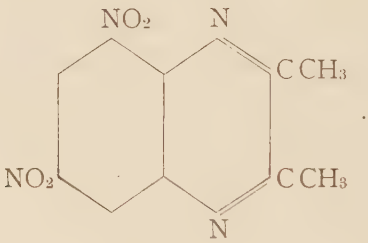
II. 0,1137 gr. Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 746 mm. und bei einer Temperatur von 23° 23,9 cc. Stickstoff.

Berechnet für $C_6N_5H_3O_4$:	Gefunden:
C 34,45% C	I. 34,25%
H 1,44%	I. 1,65%
N 33,49%	II. 33,89%.

Das Dinitroazimid zeigt, wie die Anhydrobase, sauren Charakter. Es löst sich leicht in wässrigem Ammoniak, wobei die Lösung sich rosa färbt. Aus derselben scheiden sich nach längerem Stehen weisse filzige Nadeln des Ammoniaksalzes aus.

Dinitrodimethylchinoxalin.

Molekulare Mengen von Diamidodinitrobenzol und Diacetyl wurden in Alkohol gelöst und längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten der Lösung schied sich dann das Chinoxalin in hellgelben Nadeln aus, das seiner Konstitution gemäss:



keinen basischen Charakter mehr zeigte.

Triamidonitrobenzol.

Es ist oben beschrieben worden, wie das salzsaure Salz des Triamidonitrobenzols neben dem Diamidodinitrobenzol erhalten wurde. War es nun bei der Reduktion des Pikramids mit Schwefelammonium hauptsächlich auf das Triamidoderivat abgesehen, so verwandte man besser eine konzentrierte Schwefelammoniumlösung und behandelte das Gemisch während zwölf Stunden unter Erwärmen auf dem Wasserbad mit Schwefelwasserstoff. Wird so operiert, so bildet sich fast kein Diamidoprodukt mehr.

Versetzt man eine Lösung des salzsauren Salzes zur Abscheidung der freien Base mit Ammoniak, so erstarrt die

Lösung sofort zu einem Krystallbrei von goldglänzenden roten Schuppen. Dieselben konnten in Alkohol gelöst werden, woraus sie sich beim Erkalten in roten Nadeln ausschieden. Nachdem die Base noch einigemale umkrystallisiert worden war, wurde sie bei 120° getrocknet und der Analyse unterzogen. Dieselbe bestätigte das Triamidonitrobenzol.

I. 0,1825 gr. Substanz gaben 0,2896 gr. Kohlensäure und 0,0851 Wasser.
II. 0,1296 gr. Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 738 mm. und einer Temperatur von 18,5° 38,4 cc. Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_3NO_2$:	Gefunden:
C 42,86%	I. 43,26%
H 4,77%	I. 5,18%
N 33,33%	II. 33,84%.

Ein Schmelzpunkt dieser Base wurde nicht erhalten, da bei 260° Zersetzung eintrat.

Auffallend an dieser Base mit 3 Amidogruppen ist ihre grosse Beständigkeit, wenn man erwägt, wie Triamine und sogar schon Diamine des Benzols als freie Basen dem oxydierenden Einfluss der Luft kaum widerstehen. Offenbar wirkt die noch anwesende saure Nitrogruppe in diesem Sinne sehr günstig. Aus diesem Grunde zeigt auch das Trichlorhydrat der Base eine gewisse Zersetzlichkeit, wenn auch nicht in dem Grade, wie das Chlorhydrat des Diamidoderivats. Wird nämlich das Trichlorhydrat in wenig reinem Wasser in der Wärme zu lösen versucht, so verwandelt es sich in ein salzsäureärmeres rotes Salz, das erst auf Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure in Lösung geht. Das Triamidonitrobenzol lässt sich sehr leicht zu Tetramidobenzol reduzieren, indem eine Lösung des salzsauren Salzes in eine Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure mit Zinn langsam unter Kühlung gegossen wird. Das Chlorhydrat des Tetramidobenzols scheidet sich fast momentan aus.

Triacetyltriamidonitrobenzol.

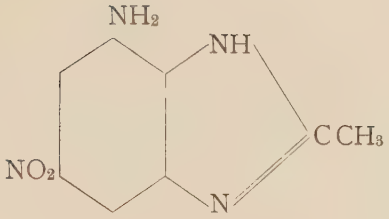
Wurde das salzsaure Triamidonitrobenzol mit entwässertem Natriumacetat, etwa der doppelten Menge als die Theorie erheischte, verrieben und hierauf in einem Kolben mit Essigsäureanhydrid versetzt, so erwärmte sich das Gemisch stark. Zur Beendigung der Acetylierung erhitzte man dasselbe noch einige Stunden auf dem Wasserbad. Nach dem Eingiessen in kaltes Wasser schied sich dann der Acetylkörper krystallinisch aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig wurde er in sechseitigen Täfelchen vom Schmelzpunkt 243° erhalten. Eine Stickstoffbestimmung ergab die Zahlen des gewünschten Triacetyltriamidonitrobenzol.

0,1655 gr. Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 732 mm. und einer Temperatur von 22° C. 28,6 cc. Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_2NO_2(NHC_2H_3O)_3$:	Gefunden:
N 19,05%	19,35%.

Nitroamidoanhydrobase.

Da das Triamidonitrobenzol seiner Konstitution gemäss jedenfalls zwei Amidogruppen in Ortho-Stellung enthalten musste, so musste es auch gelingen, aus dem Triacetylprodukt durch Abspaltung von Essigsäure eine Anhydrobase zu gewinnen. Zu diesem Zweck erhitzte man das Acetylderivat in 50prozentiger Schwefelsäure längere Zeit auf dem Wasserbad. Es löste sich hiebei unter Abspaltung von Essigsäure. Da infolge einer freigewordenen Amidogruppe die gebildete Aethenylbase schwach basischen Charakter haben musste, so blieb sie als schwefelsaures Salz gelöst. Durch Zusatz von Ammoniak wurde nun alkalisch gemacht, wobei sich die Lösung hellrot färbte. Aus derselben krystallisierte dann nach einiger Zeit die Anhydrobase in feurigroten Nadeln aus, die aus Wasser umkrystallisiert wurden. Beim Trocknen auf 120° verloren sie Krystallwasser und wurden gelb. Die Analyse bestätigte die folgende Formel



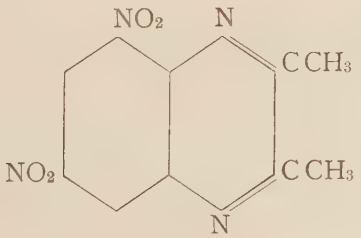
I. 0,2435 gr. Substanz gaben 0,4519 gr. Kohlensäure und 0,1041 gr. Wasser.

II. 0,1660 gr. Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 736,5 mm. und bei einer Temperatur von 17,5° C. 43 cc. Stickstoff.

Berechnet für $C_8N_4H_8O_2$:	Gefunden:
C 50,00%	I. 50,61%
H 4,17%	I. 4,75%
N 29,16%	II. 29,61%

Nitroamidodimethylchinoxalin.

Wie aus dem Diamidodinitrobenzol, so lässt sich auch aus Triamidonitrobenzol mit Diacetyl leicht ein Chinoxalin gewinnen, indem man molekulare Mengen in Alkohol gelöst längere Zeit erhitzt. Es werden so lange dunkelgelbe Nadeln erhalten, die sich zersetzen, bevor sie schmelzen. Wegen der freien Amidogruppe zeigen sie schwach basischen Charakter. Mit konzentrierter Salzsäure erhält man ein dunkelrotes Salz, das sich jedoch schon beim Liegen an der Luft teilweise zersetzt. Infolge seiner Bildungsweise kommt ihm folgende Konstitution zu:



Nitroamidoazimid.

Da durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Triamidonitrobenzol das Azimid nicht erhalten werden konnte, hätte sich ja auch die dritte Amidogruppe diazotiert, so musste versucht werden, auf einem Umweg dazu zu gelangen.

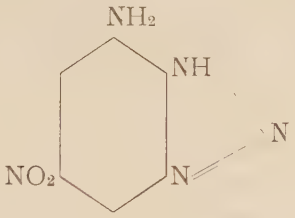
Vorerst galt es nun die eine der Amidogruppen vor Diazotierung zu schützen, was durch Acetylierung erreicht werden konnte. Es musste also ein Monoacetylprodukt dargestellt werden. Dasselbe lies sich auf folgende Weise erhalten. Salzsaures Triamidonitrobenzol wurde mit der nötigen Menge Natriumacetat fein verrieben, in wenig kochendem Eisessig suspendiert und dann mit etwas mehr als der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid versetzt. Nach einmaligem Aufkochen hatte sich alles Triamidonitrobenzol vollständig gelöst, wobei die Farbe der vorher roten Lösung in gelb umschlug. Zur Verhinderung einer weitgehenderen Acetylierung musste nun das Reaktionsgemisch sofort in viel Wasser gegossen werden. Fast momentan schied sich das Acetylprodukt in schönen gelben Nadeln aus. Dasselbe zeigte sich in Wasser total unlöslich, jedoch löslich in heissem Eisessig, woraus es gut krystallisiert erhalten werden konnte. Ein Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da Zersetzung eintrat. Aus den Mutterlaugen liess sich durch Einengen ein Diacetylprodukt gewinnen, das aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisierte und bei 257° schmolz. Die Analyse stimmte auf ein Diacetyltriamidonitrobenzol.

0,1955 gr. Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 745,5 mm. und bei einer Temperatur von 12° 37,2 cc. Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_2NO_2(NH_2(NHC_2H_3O)_2$	Gefunden:
N 22,22 %	22,46 %

Um zu dem gewünschten Azimid zu gelangen, wurde nun das gelbe Monoacetylderivat in verdünnte Salzsäure eingetragen und die theoretische Menge Natriumnitrit hinzugefügt. Nach einiger Zeit auf tüchtiges Durchschütteln hin war die

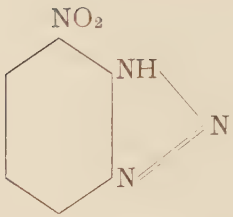
gelbe Farbe des Monoacetylproduktes verschwunden; dafür hatte sich ein Brei von weissen filzigen Nadeln des Acetylamidonitroazimids gebildet. Zur Abspaltung der Acetylgruppe kochte man es längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure, wobei es sich löste. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte dann das salzsaure Salz in farblosen, langen Nadeln aus. Dieselben verloren jedoch beim Auswaschen mit Wasser fast vollständig ihre Salzsäure und färbten sich dabei dunkelrot. Um dieselben vollständig wasserfrei zu erhalten, wurden sie bei 110° getrocknet, wobei sie noch die letzten Spuren von Salzsäure verloren und ihre Farbe in gelb umschlug. Das so erhaltene Produkt liess sich jetzt durch Krystallisation aus absolutem Alkohol in schönen orangegelben Schuppen erhalten. Die bei 110° getrocknete Substanz gab bei der Analyse das gewünschte Resultat für ein Nitroamidoazimid von der Formel:



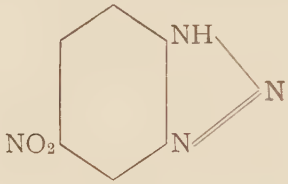
0,1193 gr. Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 740,5 mm. und einer Temperatur von 9,50 C. 39,6 cc. Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_5N_5O_2$:	Gefunden:
N 39,10 %	39,26 %

Konnte man nun bei diesem Nitroamidoazimid durch Diazotieren und Kochen mit Alkohol die freie Amidogruppe eliminieren, so musste man zu einem Nitroazimid gelangen. Dasselbe konnte sich entweder von dem benachbarten Nitroorthophenylendiamin ableiten und deshalb folgende Konstitution besitzen:



oder von dem asymmetrischen von der Formel:



Da nun von *A. W. Hofmann*[1]) ein Azimid von letzterer Konstitution dargestellt worden war, so war man in der Lage, es mit dem aus Nitroamidoazimid erhaltenen zu vergleichen und somit die Konstitution des Triamidonitrobenzols festzulegen.

Nitroazimid.

Zur Darstellung dieses Derivates löste man einige Gramm Nitroamidoazimid in 50% Schwefelsäure und fügte zu der gut gekühlten Lösung Natriumnitrit in geringem Überschuss. Dann wurde etwa die vierfache Menge der Lösung an Alkohol zugesetzt und auf dem Wasserbad einige Stunden erhitzt. Es entwickelte sich reichlich Aldehyd und Stickstoff. Nach Eindampfen der Lösung auf etwa ein drittel Volumen, schieden sich in reichlicher Menge gelbe Flocken aus. Wurden nun dieselben in heissem Wasser gelöst und durch Kochen mit Tierkohle gereinigt, so schieden sich aus dem schwach gelb gefärbten Filtrat farblose Nadeln aus. Nach mehrmaligem, Umkrystallisieren aus Wasser schmolzen sie bei 209°. Die Analyse ergab das gewünschte Resultat und zeigte dadurch

[1]) A. 115. 249.

dass die Amidogruppe glatt abgespalten worden und keine Aethoxylgruppe dafür eingetreten war.

0,1280 gr. Substanz bei 110° getrocknet lieferten bei einem Barometerstand von 734,5 mm. und einer Temperatur von 11° C. 37,8 cc. Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_4N_4O_2$:	Gefunden:
N 34,14 %	34,47 %

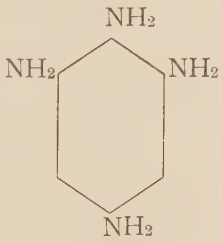
Zum Vergleich wurde nun das Hofmannsche Azimid dargestellt durch Reduktion des Dinitroanilins (aus dem Clemmschen Dinitrochlorbenzol und alkoholischem Ammoniak erhalten) mit Schwefelammonium und Diazotierung des gebildeten Nitro-orthophenylendiamins. Das so erhaltene Azimid gab beim Umkrystallisieren genau dieselben Krystalle, wie das obige. Sein Schmelzpunkt wurde mit dem gleichen Thermometer bestimmt und ergab auch 209°. Hofmann giebt dafür 211° an.

Durch diese Versuche ist somit die Identität der beiden Körper bewiesen. Es steht also die dritte Amidogruppe des Triamidonitrobenzols benachbart zu den beiden andern.

Zusammenstellung der Resultate.

Reduktion des Pikramids.

A. Durch vollständige Reduktion des Pikramids mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man das asymmetrische Tetramidobenzol von folgender Konstitution:



1. Die freie Base des Tetramidobenzols kann wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isoliert werden. Von Salzen wurden dargestellt:

a) mit Salzsäure ein Tri- und ein Dichlorhydrat,

b) mit Schwefelsäure ein viersäuriges Sulfat.

2. Mit Essigsäureanhydrid wird ein Tetracetyltetramidobenzol erhalten.

3. Als Ortho-Diamin giebt das Tetramidobenzol folgende Derivate:

a) mit Diacetyl ein Diamidodimethylchinoxalin,

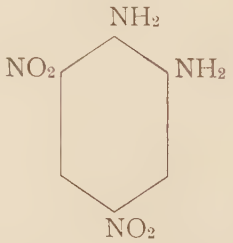
b) mit Benzil ein Diamidodiphenylchinoxalin.

c) aus dem Tetracetylderivat durch Abspaltung von Essigsäure ein Monoaethenyltetramidobenzol.

4. Als Para-Diamin giebt das Tetramidobenzol bei der Oxydation mit Eisenchlorid in der Kälte ein Diamidochinonimid. Dasselbe liefert bei der Reduktion ein Triamidophenol, identisch mit dem aus Pikrinsäure.

5. Durch Oxydation mit Eisenchlorid in der Wärme entsteht das entsprechende Diamidochinon.

B. Durch partielle Reduktion des Pikramids mit Schwefelammonium erhält man ein Diamidodinitrobenzol von folgender Konstitution:



1. Dasselbe ist identisch mit dem von Norton und Elliot erhaltenen.

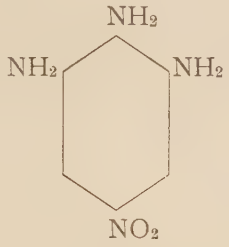
2. Durch die Bildung folgender Derivate charakterisiert es sich als Ortho-Phenylendiamin.

a) Mit salpetriger Säure bildet es ein Azimid.

b) Mit Diacetyl entsteht ein Dinitrodimethylchinoxalin.

c) Aus seinem Acetylkörper erhält man durch Abspaltung von Essigsäure ein Dinitroaethenylderivat.

C. Durch partielle Reduktion des Pikramids mit Schwefelammonium (energischer wie oben) erhält man ein Triamidonitrobenzol von folgender Konstitution:



1) Seine Base ist sehr beständig. Mit Säuren bildet es gut krystallisierte Salze.

2) Mit Essigsäureanhydrid lassen sich erhalten

a) ein Triacetylderivat,

b) ein Diacetylderivat,

c) ein Monoacetylderivat.

3. Als Derivat eines Orthophenylendiamins bildet das Nitrotriamidobenzol folgende Körper:

a) Mit Diacetyl entsteht ein Nitroamidochinoxalin.

b) Aus dem Triacetylkörper erhält man durch Abspaltung von Essigsäure eine Nitroamidoaethenylbase.

c) Mit salpetriger Säure giebt das Monoacetylderivat ein Acetylazimid.

4. Durch Abspaltung der Acetylgruppe im Acetylazimid gelangt man zu einem Nitroamidoazimid.

5. Dies Nitroamidoazimid giebt durch Eliminierung der Amidogruppe ein Nitroazimid, identisch mit dem von A. W. Hofmann dargestellten, wodurch die oben für das Triamidonitrobenzol angegebene Konstitution bewiesen ist.

Zum Schluss erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor R. Nietzki, meinen besten Dank auszusprechen für den bewährten Rat, den er mir während dieser Arbeit zu teil werden liess.